

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 39 17 004 A 1

⑤ Int. Cl. 4:  
**C 23 C 8/04**  
C 23 C 8/26  
C 23 C 8/32

⑳ Aktenzeichen: P 39 17 004.7  
㉔ Anmeldetag: 24. 5. 89  
㉕ Offenlegungstag: 30. 11. 89

DE 39 17 004 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
26.05.88 US 199310

⑦① Anmelder:  
Ratliff, Glenn O., Euclid, Ohio, US

⑦④ Vertreter:  
Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.  
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fücksle, K.,  
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,  
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing.; Ritter und Edler  
von Fischern, B., Dipl.-Ing.; Kolb, H., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte; Nette, A., Rechtsanw., 8000  
München

⑦② Erfinder:  
gleich Anmelder

⑤④ Schutzüberzugszusammensetzung auf Wasserbasis zum lokalen Schutz von Metalloberflächen während deren Hitzebehandlung

Antinitridierungszusammensetzung, enthaltend ein Alkydharz auf Wasserbasis, mit darin suspendiertem teilchenförmigen Zinn und Titandioxid, wobei ein Thixotropiemittel die Teilchen während der Lagerung und Aufbringung in Suspension hält. Die Zusammensetzung schließt ein oberflächenaktives Mittel und ein Co-Lösungsmittel ein, um anstrichähnliche Eigenschaften zu verleihen. Die Zusammensetzung eignet sich zur Verwendung als lokaler Schutzüberzug während der Hitzebehandlung von Metallen, um Nitridierungen oder ferritische Nitrocarburierungen bei Temperaturen im Bereich von ca. 450 bis ca. 620°C zu verhindern. Die Formulierung auf Wasserbasis ist im Gebrauch und beim Transport sicher und weist eine Lufttrocknungszeit bei normalen Arbeitstemperaturen auf, die mit jenen Trocknungszeiten vergleichbar ist, die früher nur mit Antinitridierungszusammensetzungen auf Basis organischer Lösungsmittel erzielbar waren.

DE 39 17 004 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Überzugszusammensetzungen für Metalloberflächen, die als sogenannte "Stop-offs" oder "Resists" bekannt sind, zum Schutz des Metalles während bestimmter Härtingsverfahren. Insbesondere betrifft sie Abhaltezusammensetzungen auf Wasserbasis zur Verwendung bei Nitridierungen und ferritischen Nitrocarburierungen (Carbonitridbildung).

Die Kastenhärtung ist ein Hitzebehandlungsvorgang, bei dem eine dünne, gehärtete "Haut" auf einem Stahlgegenstand gebildet wird. Mit Kastenhärtung werden im allgemeinen jede der drei Arten von Härtingsverfahren bezeichnet: Carburierung, wobei Kohlenstoff Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt zugefügt wird, Nitridierung, bei der Stickstoff zugefügt wird, und Nitrocarburierung, wobei sowohl Kohlenstoff als auch Stickstoff dem Stahl zugefügt werden. Bei der Carburierung wird der Gegenstand einer gasförmigen Kohlenstoff enthaltenden Atmosphäre ausgesetzt (Gascarburierung) oder in einem kohlenstoffhaltigen Pulver verpreßt (Preßcarburierung) oder in ein Cyanidsalzbad getaucht (flüssige Carburierung) und erhitzt, so daß der Kohlenstoff in die Oberfläche des Stahls diffundiert, um die Haut zu bilden. Bei der Nitridierung wird der Stahlgegenstand in eine erhitzte, stickstoffhaltige Atmosphäre (Gasnitridierung) oder in ein erhitztes Cyanidbad (flüssige Nitridierung) gegeben, so daß der Stickstoff aus dem Gas oder Bad in die Oberfläche diffundiert, um die Haut zu bilden. Sowohl beim Flüssigcarburieren als auch beim Flüssignitridieren ist das Medium ein geschmolzenes Cyanidsalzbad. Die Temperatur, bei der die Kastenhärtung durchgeführt wird, bestimmt das Ergebnis. Ferritisches Nitrocarburieren (Carbonitridierung) stellt eine Kombination der Gascarburierung und -nitridierung dar, wobei ein Stickstoffgas, üblicherweise Ammoniak, und ein endothermes Gas dem Carburierungsgas zugegeben werden.

Diese Verfahren werden bei Temperaturen durchgeführt, die hinreichend hoch sind, so daß Stickstoff aus dem gespaltenen Ammoniak oder Kohlenstoff aus dem kohlenstoffhaltigen Pulver in den Stahl diffundieren können, um eine gehärtete Haut zu bilden, indem Eisennitride und Legierungen von Nitriden und/oder Carbiden durch Reaktionen mit verschiedenen Spurenelementen an und knapp unter der Oberfläche erzeugt werden. Typische Gasnitridierungstemperaturen liegen bei 495 bis 565°C, während typische Gascarburierungstemperaturen oberhalb 870°C und sehr oft bei 927 bis 1038°C liegen.

Die Carbonitridierung wird bei Temperaturen unterhalb jenen für die Carburierung erforderlichen durchgeführt, d.h. bei 760 bis 900°C.

Bei der Kastenhärtung werden manchmal Antinitridierungs- und Anticarburierungszusammensetzungen verwendet, um ausgewählte Metalloberflächen vom Nitridierungs- oder Carburierungsmedium abzuschirmen, seien diese gasförmig, flüssig oder pulverförmig. Diese Zusammensetzungen werden "Stop-offs" oder "Resists" genannt.

Abhaltezusammensetzungen (Stop-offs) werden typischerweise verwendet, um an vorbestimmten Teilbereichen des Stahls zu verhindern, daß diese eine gehärtete Haut bilden, um spätere Bearbeitungsvorgänge an den ungehärteten Bereichen zu erleichtern.

Die Verhinderung der Härtung besteht darin, Stickstoff oder Kohlenstoff daran zu hindern, die Stahloberfläche zu erreichen, indem man einen physikalischen Schutz zwischen dem Stahl und der härtenden Atmosphäre oder Umgebung bewerkstelligt. Die hohen Temperaturen, bei denen die Härtingsverfahren durchgeführt werden, ergeben spezielle Probleme bei der Formulierung von Abhaltezusammensetzungen. Um kommerziell annehmbar zu sein, sollte eine Abhaltezusammensetzung bestimmte wünschenswerte Eigenschaften aufweisen: Die Zusammensetzung muß auf die Gegenstände bei Raumtemperaturen wirksam aufgebracht werden können, vorzugsweise durch eine einfache Anwendungstechnik, wie durch "Anstreichen" des Gegenstandes mit der Abhaltezusammensetzung; die Zusammensetzung muß einen gasundurchlässigen Schutz liefern, der nicht nur gasförmigem Eindringen bei hohen Temperaturen, sondern auch Belastungen und Spannungen widersteht, die durch thermische Expansion und Kontraktion des darunterliegenden Gegenstandes hervorgerufen werden; schließlich muß die Abhaltezusammensetzung nach Beendigung der Härtung leicht vom Gegenstand entfernbar sein.

Die Carburierung findet bei wesentlich höheren Temperaturen als Nitridierung oder ferritische Nitrocarburierung statt, so daß sich Carburierungs-Abhalteformulierungen von jenen der Stickstoffverfahren unterscheiden.

Eine frühe Abhaltetechnik bestand darin, Metall mit pulverisierter Borsäure zu überziehen. Die Borsäure schmolz bei den erhöhten Verfahrenstemperaturen, um einen fließenden, haftenden glasurähnlichen Schutz zu liefern. Eine solche Technik ist in US-PS 11 90 937 offenbart, die das Überziehen mit Borsäure lehrt, um die Decarbonisierung von Stahl während des Hitzetempers zu verhindern. Andere Carburierungs-Abhalmaterialien sind vorgeschlagen worden, wobei verschiedene alternative Formulierungen verwendet werden, wie feuerfester Ton und Borax oder Borsäureformulierungen in US-PS 15 67 632 und 31 51 002. Das spätere Patent lehrt die Verwendung eines synthetischen Harzlackes als einen Binder, um die Borsäurekristalle am Ort zu halten, bis eine hinreichend hohe Verfahrenstemperatur erreicht ist, um die Borsäure zu schmelzen und das Harz zu verkohlen.

Nitridierung und ferritische Nitrocarburierung (Stickstoffverfahren) werden bei Temperaturen durchgeführt, die niedriger als jene für die Carburierung sind. Bei den Stickstoffverfahren wird häufig eine Schicht aus Zinn auf den Oberflächen des zu schützenden Gegenstandes verwendet. Elektrolattieren war eine Technik zur Herstellung einer Zinnschicht, und wo Elektrolattieren nicht durchführbar war, sind verschiedene zinntragende Überzüge angewandt worden, um Teile des Gegenstandes abzuschirmen. Als der Gegenstand auf eine erhöhte Temperatur gebracht wurde, schmolz das Zinn im Überzug, um einen kohärenten, fließenden Schutz zu bilden. Eine Zinnteknik, jedoch zur Verhinderung der Carburierung in einem Cyanidbad, ist in US-PS 24 85 176

Stand der Technik mit brennbaren oder entflammaren Harzen formuliert, wie in US-PS 24 85 176, worin die feinpulverisierten Metallpartikel in einem organischen Träger dispergiert sind, um auf Oberflächen aufsprühbar oder anstreichbar zu sein, die nicht gehärtet werden sollten. Falls diese Abhalteflüssigkeiten weiter verdünnt werden sollten, beispielsweise nach einem Zeitraum der Lagerung oder des Offenstehens, um das Harz verdampfen zu lassen, mußten ein zusätzliches, entflammables Harz oder ein Lösungsmittel angesetzt werden. Somit barg die Verwendung vieler früherer Abhalteflüssigkeiten Feuer- oder Explosionsgefahr in sich. Es ist zu bedenken, daß solche Abhalteflüssigkeiten sowohl eine besondere Ventilation des Arbeitsplatzes als auch besondere Handhabungs- und Lagerungsbedingungen erforderlich machten. Letztlich ergeben entflammbare Abhalteflüssigkeiten Transportprobleme, indem sie besondere Verpackung, Etikettierung und Handhabung erfordern.

Um die Gefahren und Schwierigkeiten im Zusammenhang mit der Verwendung entflammbarer Abhalteflüssigkeiten zu verbessern, wurden verschiedene Vorschläge zur Bereitstellung nicht entflammbarer Formulierungen gemacht. US-PS 31 78 321 lehrt einen Schutzüberzug für einen weiten Temperaturbereich (d.h. von ca. 425 bis ca. 1040°C), der feuerfeste Tone in einem wasserdispergierbaren Harz umfaßt. US-PS 34 54 433 offenbart keramische Schutzüberzüge für niedrigere Temperaturen (d.h. unter ca. 870°C), die Fritten- und Feuerfestmaterialien sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser als Binderträger umfassen. US-PS 36 61 820 lehrt eine Anticarburiierungsverbindung, die Borsäure oder Borax in "wasserverdünnbaren" Harzen enthält. Obwohl der höhere Wassergehalt dieser Abhalteflüssigkeiten die Sicherheit verbessert haben mag, ergaben sich Nachteile hinsichtlich Trocknung und Zeitdauer. US-PS 31 78 321 gibt Ofentrocknung bei 82°C an. In US-PS 34 54 433 wird die wasserlösliche, harzartige, lackhaltige Formulierung nach der Lufttrocknung bei ungefähr 180°C gebacken, um den Binder zu härten; die Trocknungszeiten in US-PS 36 61 820 werden mit ungefähr 8 Stunden bei Raum- oder Fabriktemperaturen angegeben. Eine zufriedenstellende Verwendung solcher Abhalteflüssigkeiten machte entweder besondere Trocknungsräume mit erhöhter Temperatur, um die Trocknung zu beschleunigen, oder eine Menge an Vorausplanung erforderlich, die mit Vorhaltung von Lagerkapazität verbunden war, so daß die zur weiteren Behandlung vorgesehenen beschichteten Gegenstände während der Trocknung gelagert werden konnten, um Schäden an den nassen, mit Abhalteüberzügen versehenen Oberflächen zu vermeiden.

Ein anderer Nachteil, der bei früheren Formulierungen für Abhaltezusammensetzungen auf Wasserbasis auftrat, beinhaltete eine kurze Lagerbeständigkeit, im Gegensatz zu Abhaltezusammensetzungen auf Basis organischer Lösungsmittel; Probleme mit früheren Formulierungen schlossen während der Lagerung ein solches Absetzen ein, daß die Partikel nicht wieder aufgerührt werden konnten, wie auch rasches Durchhärten nach Öffnen des Behälters. Es wäre deshalb vorteilhaft, eine Abhaltezusammensetzung auf echter Wasserbasis zur Verwendung in Stickstoffverfahren zu haben, die sich durch einfaches Aufbringen und rasches Trocknen vor der Hitzebehandlung, leichtes Entfernen danach und erhöhte Sicherheit am Arbeitsplatz auszeichnet.

Die vorliegende Erfindung liefert eine neue und verbesserte Antinitridierungszusammensetzung, enthaltend ein Alkydharz auf Wasserbasis, worin teilchenförmiges Zinn suspendiert ist. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist sicherer bei der Anwendung und beim Transport als entflammbare Formulierungen des Standes der Technik und weist eine Lufttrocknungszeit bei normalen Arbeitstemperaturen auf, die jenen Trocknungszeiten vergleichbar ist, die früher nur mit Abhaltezusammensetzung auf Basis organischer Lösungsmittel erreicht werden konnten. Die neue Zusammensetzung ist zur Verwendung als lokaler Schutz während der Hitzebehandlung von Metallen geeignet, um Nitridierung oder ferritische Nitrocarburiierung bei Temperaturen im Bereich von ca. 425 bis ca. 620°C zu verhindern.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Antinitridierungszusammensetzung auf Wasserbasis liegen darin, daß sie nicht entflammbar und nicht brennbar ist und deshalb an Luft transportiert werden kann. Ihre Nichtentflammbarkeit bedeutet, daß sie am Arbeitsplatz ohne Feuer- oder Explosionsgefahr gehandhabt und ohne besondere Lagerungsvorkehrungen, wie einen feuergeschützten Raum, gelagert werden kann.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Antinitridierungszusammensetzung aus Wasserbasis besteht darin, daß sie auf einfache Weise durch Anstreichen oder Eintauchen oder Aufsprühen selektiv auf den zu schützenden Teilbereich aufgebracht und der Rückstand der Zusammensetzung nach der Hitzebehandlung ebenfalls auf einfache Weise durch Abbürsten oder Abwischen entfernt werden kann.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird eine Metalloberflächen-Überzugszusammensetzung zum selektiven Schutz der damit überzogenen Metalloberfläche während der Hitzebehandlung bereitgestellt, welche enthält: ein schnell an der Luft trocknendes, wasserverdünnbares Alkydharz, worin eine Menge an körnchenförmigem Zinn dispergiert ist, die ausreicht, einen geschmolzenen Zinnüberzug zu bilden, der dick genug ist, das Eindringen der nitridierenden Atmosphäre zu verhindern, und dünn genug ist, um nicht auf angrenzende Metalloberflächen zu fließen. Eine Menge an Füller, der gegen Abbau bei den Hitzebehandlungstemperaturen beständig ist, wobei die Menge an Füller ausreicht, um eine Amalgamierung des geschmolzenen Zinnüberzuges zu verhindern, so daß der Überzug nach Beendigung der Hitzebehandlung und Abkühlung der Metalloberfläche entfernbare ist; eine Menge an Thixotropiemittel, die ausreicht, das Zinn im Harz dispergiert zu halten; sowie eine Menge an oberflächenaktivem Mittel, in einer wirksamen Menge, um anstrichähnliche Fließeigenschaften zu verleihen. Die Zusammensetzung kann auch ein Co-Lösungsmittel enthalten, um die Viskosität zu erhöhen und die Verdampfungsgeschwindigkeit der Zusammensetzung herabzusetzen, sie kann ferner ein Gefrierschutzmittel enthalten.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung einer bevorzugten Ausgestaltung offenbar.

Ein bevorzugtes, schnell lufttrocknendes, wasserverdünnbares Alkydharz ist von Spencer Kellogg Products als Aralon 585-W-43 im Handel erhältlich. Ein bevorzugtes Co-Lösungsmittel ist Ethylenglykolmonobutylether, erhältlich als Butyl-Cellusolve von Union Carbide. Der in der Beschreibung und den Ansprüchen verwendete

Begriff "schnell lufttrocknend" bezüglich des Alkydharzes auf Wasserbasis oder mit Wasserdispersierbarkeit bedeutet eine Lufttrocknungszeit (Wasserentfernung), die vergleichbar mit Vinyltoluol- oder Styrol-Alkydharzen und unter ca. 30 Minuten bei Raum- oder Fabriktemperaturen von bis zu ungefähr 30°C liegt. Die Trocknungszeit von bevorzugten Alkydharzen auf Wasserbasis ist manchmal so kurz, daß, abhängig von den Einsatzbedingungen wie relative Feuchtigkeit usw., die Zugabe eines Co-Lösungsmittels notwendig sein kann, um die Viskosität zu erhöhen und die Verdampfungsgeschwindigkeit der sich ergebenden Zusammensetzung herabzusetzen, so daß die Zusammensetzung mit einer Bürste oder durch Eintauchen oder Aufsprühen aufgebracht werden kann und für eine solche Aufbringung noch flüssig genug bleibt. Sogar wenn diese Eigenschaften nicht durch die Betriebsbedingungen beeinflußt werden, kann ein Co-Lösungsmittel nützlich sein, einfach um die allgemeinen Handhabungseigenschaften der entstehenden Zusammensetzung zu verbessern.

Das teilchenförmige Zinn liegt vorzugsweise in Pulverform vor, die Partikelgröße braucht jedoch nicht einheitlich zu sein und kann schwanken, wobei es dem Fachmann bekannt ist, Partikelgrößen im Hinblick auf optimales Verhalten bei Härtungstemperaturen auszuwählen. Eine bevorzugte Größe beträgt ungefähr 44 µm.

Ein bevorzugtes Füllermaterial ist Titandioxid, das gegen Abbau bei Nitridierungs- und Carbonitridierungstemperaturen beständig ist. Das Titandioxid liegt vorzugsweise in pulverisierter Form vor und hat eine Größe von 44 µm, es ist erhältlich von Tioxide Inc.

Das Thixotropiemittel ist erforderlich, um das partikelförmige Zinn während Lagerung und Gebrauch in Suspension zu halten. Das partikelförmige Zinn ist äußerst dicht, so daß es äußerst schwierig, wenn nicht unmöglich, zu resuspendieren wäre, sollte es sich während der Lagerung jemals absetzen. Standardthixotropiemittel, wie sie im Stand der Technik bekannt sind, stellen verschiedene Tonzusammensetzungen dar. Bevorzugte Thixotropiemittel sind Titanate, und besonders bevorzugt sind Alkanolamintitanate, wie sie von TIL Division, Tioxide UK, Ltd., Cleveland, Großbritannien, unter dem Handelsnamen Tilcom AT23 erhältlich sind.

Die Anwesenheit eines oberflächenaktiven Mittels verleiht dem Harz und der resultierenden Zusammensetzung anstrichähnliche Eigenschaften, wobei Streichfähigkeit und Sprühbarkeit verbessert werden. Bevorzugte oberflächenaktive Mittel sind nicht-ionische, wie die Octylphenoxypolyethoxyethanole, erhältlich unter den Handelsnamen Triton 405 und Triton 705 von Rohm & Haas Company, Philadelphia, PA, USA.

Es kann eine Menge eines geeigneten Gefrierschutzmittels eingeschlossen werden, falls die Zusammensetzung Gefriertemperaturen während Lagerung oder Transport ausgesetzt werden sollte.

Bezüglich der bevorzugten Bereiche der Bestandteile der erfindungsgemäßen Abhaltezusammensetzungen kann auf die nachstehenden Tabellen 1 und 2 Bezug genommen werden. Es sollte bedacht werden, daß die Mengen in Tabelle 1 so wie sie sind zum leichteren Verständnis angegeben sind. Die Formulierungen der Tabelle 1 werden hergestellt, indem man 300 bis 420 g Harz mit den angegebenen Mengen der anderen Bestandteile vermischt und vermahlt. Das Vermahlen des Zinnpulvers sollte bei hoher Scherkraft vorgenommen werden, um eine Dispersion sicherzustellen, die Zeit der Scherkraftausübung sollte jedoch 5 Minuten nicht überschreiten, und die Temperatur während der Scherkraftausübung sollte unterhalb ca. 38°C gehalten werden, um Koagulation zu verhindern. Dieselben Bedingungen und Vorkehrungen können bei der Zugabe des Titandioxids zur Mischung angewandt werden.

Tabelle 1

## bevorzugte Bereiche

wasserverdünnbares Harz	300—420 g
Zinnpulver	280—460 g
Titandioxid	80—160 g
Thixotropiemittel	6—14 g
Co-Lösungsmittel	15—35 ml
Gefrierschutzmittel	12—30 ml
oberflächenaktives Mittel	1—5 Gew.-%

Tabelle 2

## bevorzugte Bereiche in Gew.-%

wasserverdünnbares Harz	ca. 36—45%
Zinnpulver	ca. 40—43%
Titandioxid	ca. 9—13%
Thixotropiemittel	ca. 1—2%
Co-Lösungsmittel	ca. 1—3%
Gefrierschutzmittel	ca. 1—2%
oberflächenaktives Mittel	ca. 1—5%

Die bevorzugte Formulierung für die Zusammensetzung ist nachfolgend in Tabelle 3 angegeben, sie ist auf 360 g Aralon 585-W-43 als Bezugsbasis bezogen, gegenüber der die anderen Bestandteile bemessen sind. Wie im Zusammenhang mit der vorstehenden Tabelle 1 erklärt, ist die bevorzugte Formulierung in den aufgeführten

Abhaltezusammensetzung in gebrochenen oder ganzen Vielfachen der in Tabelle 3 angegebenen Mengen formuliert werden kann. Die Menge an Zinn auf 360 g Harz beträgt vorzugsweise zwischen 320 und 420 g. Mengen bei und unterhalb der Untergrenze liefern nicht zuverlässig einen kohärenten, fließenden, geschmolzenen Zinnschutzüberzug bei Betriebstemperaturen. Mengen bei und über 420 g ergeben so viel geschmolzenes Zinn, daß es nach der Hitzebehandlung notwendig ist, metallisches Zinnamalgalam mechanisch abzureiben. Die Vorzugsmenge an Zinnpulver beträgt 360 g, die eine gute Ausgewogenheit zwischen einem kohärenten Schutzüberzug und einem nach der Hitzebehandlung leicht abbürstbaren Rest ergibt.

Die Titandioxidmenge steht mit der Zinnpulvermenge in Wechselwirkung. Das als Füllstoff wirkende Titandioxid sollte nicht in einer so großen Menge vorhanden sein, daß es das Zinn stört, einen geschmolzenen Schutzüberzug bei Betriebstemperaturen zu bilden, noch sollte es in einer so kleinen Menge vorhanden sein, um den geschmolzenen Zinnüberzug zu einer metallischen Masse abkühlen zu lassen, die nach der Hitzebehandlung nicht abgebürstet werden kann. Eine Menge an Titandioxid im Bereich von ca. 100 bis 140 g ist hinreichend, und die bevorzugte Menge beträgt 120 g auf 360 g pulverisiertes Zinn.

Die Menge an Thixotropiemittel hängt in etwa ebenfalls von der Menge an dichtem Zinnpulver und Titandioxid im Harz ab. Eine Menge an Tilcom AT23 im Bereich von 8 bis 12 g ist hinreichend, und die bevorzugte Menge, bezogen auf 360 g Zinn und 120 g Titandioxid, beträgt 10 g.

Co-Lösungsmittel kann in einer Menge von ca. 22 bis ca. 28 g zugegeben werden. Für die bevorzugte Formulierung werden 25 ml Butyl-Cellosolve zugefügt (Cellosolve ist ein Handelsname der Union Carbide Corporation). Das Co-Lösungsmittel wirkt dahingehend, sowohl die Mischung zu plastifizieren, als auch der Mischung mehr Offenzeit vor der Trocknung zu verleihen.

Das Gefrierschutzmittel kann in einer Menge von ca. 17 bis ca. 23 ml zugegeben werden. Die bevorzugte Formulierung enthält 20 ml Ethylenglykol. Das Ethylenglykol wirkt zusätzlich zu seiner Funktion als Gefrierschutzmittel auch als Plastifizierungs- und Benetzungsmittel.

Das oberflächenaktive Mittel kann in einer Menge von ca. 1 bis ca. 5 Gew.-% zugegeben werden, bevorzugt waren z.B. 2 Gew.-% Triton 705.

Tabelle 3

## Bevorzugte Formulierung

wasserverdünnbares Harz Aralon 585	355 bis 365 g
Zinnpulver	360 g (44 µm)
Titandioxid	120 g (44 µm)
Thixotropiemittel	10 g (Tilcom AT23)
Co-Lösungsmittel	25 ml (Butyl-Cellusolve)
Gefrierschutzmittel	20 ml (Ethylenglykol)
oberflächenaktives Mittel	5 Gew.-% (Triton 405 oder 705)

Die Lagerbeständigkeit der erfindungsgemäßen, bevorzugten Formulierung wurde bewertet, indem man eine Zusammensetzung gemäß Tabelle 2 herstellte und in einem verschlossenen Behälter bei Fabriktemperaturen von bis zu ungefähr 30°C 6 Monate lang stehen ließ. Nach 6 Monaten wurde der Behälter geöffnet und festgestellt, daß die Abhaltezusammensetzung flüssig war, eine streichfähige Beschaffenheit aufwies und keine Anzeichen von Absetzen oder Durchhärten zeigte. Der Behälter wurde wieder verschlossen und weitere 3 Monate stehen gelassen, wonach der Behälter wieder geöffnet, die Abhaltezusammensetzung wieder begutachtet und die Ergebnisse der visuellen Inspektion als dieselben wie nach 6 Monaten befunden wurden. Wiederbegutachten nach 12 und 15 Monaten erwies die Beschaffenheit der Präparation als unverändert.

Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, scheinen die in hohem Maße wünschenswerten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Abhalteformulierung auf den anfänglichen pH des Harzes und die Pufferwirkung der anderen Bestandteile zurückzuführen sein, um somit den pH im Bereich von ungefähr 6,5 bis 7,5 zu halten; ein pH in diesem Bereich kann das Harz daran hindern, mit dem Zinnpulver zu reagieren. Auf diese Weise wird eine lange, stabile Lagerbeständigkeit gewährleistet. Das bevorzugte Thixotropiemittel ist ein Organotitanat, das eine Pufferkapazität besitzt, wie durch andere übliche Thixotropiemittel, wie Tone, nicht geliefert wird.

## Beispiel 1

Die bevorzugte Abhalteformulierung der Tabelle 3 wurde auf einen Abschnitt eines mit Nitralloy 135 modifizierten Stahls gestrichen und bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. Der Stahl wurde 90 Stunden lang bei 525 bis 550°C hitzebehandelt. Nach der Hitzebehandlung erschien der Abhalterückstand grau und pulverförmig. Der Rückstand wurde vom hitzebehandelten Metall entfernt, indem man ihn mit einer Bürste und dann mit einem weichen Tuch abwischte.

Viele Modifikationen und Variationen der Erfindung werden für den Fachmann im Lichte der vorstehenden detaillierten Offenbarung ersichtlich sein. Deshalb sollte es klar sein, daß die Erfindung, innerhalb des Rahmens der Ansprüche, anders als beschrieben ausgeführt werden kann.

## Patentansprüche

1. Metalloberflächen-Überzugszusammensetzung zum selektiven Schutz der damit überzogenen Metall-

oberfläche während einer Hitzebehandlung, die enthält:

ein an der Luft schnell trocknendes wasserverdünnbares Alkydharz;

eine Menge an körnchenförmigem Zinn, das in dem Harz dispergiert ist, wobei die Menge bei den Hitzebehandlungstemperaturen wirksam ist, um einen geschmolzenen Zinnüberzug zu bilden, wobei der geschmolzene Überzug hinreichend dick ist, um einen Kontakt der Hitzebehandlungsatmosphäre mit den zu schützenden Metalloberflächen zu verhindern, und hinreichend dünn ist, um nicht auf angrenzende Metalloberflächen, die der Hitzebehandlungsatmosphäre ausgesetzt werden sollen, zu fließen;

eine Menge an Füllstoffmaterial, das gegen einen Abbau bei den Hitzebehandlungstemperaturen beständig ist, wobei die Menge bei den Hitzebehandlungstemperaturen wirksam ist, um eine Amalgamierung des geschmolzenen Zinnüberzuges zu verhindern, so daß nach Beendigung der Hitzebehandlung und Abkühlung der Metalloberfläche der Überzug entfernbar ist;

eine Menge an Thixotropiemittel, die ausreicht, das Zinn im Harz dispergiert zu halten; sowie

eine Menge an oberflächenaktivem Mittel, die wirksam ist, um der Zusammensetzung anstrichähnliche Fließeigenschaften zu verleihen.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Menge an Co-Lösungsmittel enthält, die wirksam ist, um die Viskosität zu erhöhen und die Verdampfungsgeschwindigkeit der Zusammensetzung herabzusetzen.

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine wirksame Menge an Gefrierschutzmittel enthält.

4. Metalloberflächen-Überzugszusammensetzung zum selektiven Schutz der damit überzogenen Metalloberfläche während einer Hitzebehandlung, die enthält:

etwa 36 bis etwa 45 Gew.% eines wasserverdünnbaren Harzes;

etwa 36 bis etwa 45 Gew.% Zinnpulver;

etwa 9 bis etwa 13 Gew.% Titandioxid;

etwa 1 bis etwa 2 Gew.% Thixotropiemittel; sowie

etwa 1 bis etwa 5 Gew.% oberflächenaktives Mittel.

5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserverdünnbare Harz ein Alkydharz umfaßt.

6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Zinnpulver eine Korngröße von 44 µm aufweist.

7. Überzugszusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxid eine Korngröße von 44 µm aufweist.

8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Thixotropiemittel ein Alkanolamintitanat umfaßt.

9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel ein Octylphenoxypolyethoxyethanol umfaßt.

10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner etwa 1 bis etwa 3 Gew.% eines Co-Lösungsmittels enthält.

11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Co-Lösungsmittel Ethylenglykolmonobutylether umfaßt.

12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner etwa 1 bis etwa 2 Gew.% eines Gefrierschutzmittels enthält.

13. Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Gefrierschutzmittel Ethylenglykol umfaßt.

14. Antinitridierungszusammensetzung zum selektiven Schutz während Stickstoffbehandlungsverfahren von Metalloberflächen, die enthält:

etwa 38 Gew.% eines wasserverdünnbaren Alkydharzes;

etwa 38 Gew.% Zinnpulver einer Korngröße von 44 µm;

etwa 13 Gew.% Titandioxid einer Korngröße von 44 µm;

etwa 1 Gew.% Alkanolamintitanat als Thixotropiemittel;

etwa 3 Gew.% Ethylenglykolmonobutylether;

etwa 2 Gew.% Ethylenglykol; sowie

etwa 2 Gew.% Octylphenoxypolyethoxyethanol als oberflächenaktives Mittel.

15. Zusammensetzung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkydharz Aralon 585-W-43 umfaßt.

16. Zusammensetzung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkanolamin-Thixotropiemittel Tilcom AT23 umfaßt.

17. Zusammensetzung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel aus der Gruppe, bestehend aus Triton 705 oder Triton 405, ausgewählt ist.

18. Antinitridierungszusammensetzung zum selektiven Schutz von Metalloberflächen während Stickstoffbehandlungsverfahren, die Vielfache von enthält:

360 g Aralon 585-W-43 wasserverdünnbares Alkydharz;

360 g Zinnpulver von 44 µm;

120 g Titandioxid von 44 µm;

10 g Tilcom AT23-Alkanolamintitanat als Thixotropiemittel;

25 ml Ethylenglykolmonobutylether;